

PAT-NO: JP402175674A
DOCUMENT- JP 02175674 A
IDENTIFIER:
TITLE: JOINED BODY OF CERAMICS AND METALLIC BODY AND METHOD
FOR JOINING THEREOF

PUBN-DATE: July 6, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NOZAKI, SEIJI	
OKAMOTO, KAORU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON CARBIDE IND CO INC N/A	

APPL-NO: JP63329159

APPL-DATE: December 28, 1988

INT-CL (IPC): C04B037/02 , B23K020/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a joined body capable of improving joining strength and preventing cracking by providing a void structure having a specific void width around the ends of a metallic body and joining ceramics to the metallic body.

CONSTITUTION: In a method for joining ceramics to a metal, a void structure having 0.005-2mm void width around the ends of a metallic body is provided. Both are preferably joined by using either of a method (a) for heating the ceramics and metallic body in an inert gas atmosphere, such as nitrogen gas, or vacuum atmosphere and forming bonds with the mutual diffusion of an oxide layer on the surface of the metallic body and solder (direct method) and a method (b) for interposing a soldering material prepared by mixing an active metal,

such as Ti or Zr, with a metal, such as Ag, Cu, Ni or Sn, forming a low-melting alloy or forming the alloy between the ceramics and metallic body and thermally contact bonding both (active metal method).

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-175674

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)7月6日

C 04 B 37/02
B 23 K 20/00

Z 6359-4G
A 7147-4E

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックスと金属体との接合体及びその接合方法

⑯ 特 願 昭63-329159

⑰ 出 願 昭63(1988)12月28日

⑱ 発 明 者 野 崎 斉 治 富山県下新川郡宇奈月町愛本町2063
⑲ 発 明 者 岡 本 薫 富山県魚津市青島571-1
⑳ 出 願 人 日本カーバイド工業株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックスと金属体との接合体及びその接合方法

2. 特許請求の範囲

- (1) セラミックスと金属体との接合体において、金属体の端部周囲の空隙巾が0.005mm～2mmである空隙構造を有することを特徴とするセラミックスと金属体との接合体。
- (2) 該接合体が直接接合法による接合体である特許請求の範囲第1項記載の接合体。
- (3) 該接合体が活性金属法による接合体である特許請求の範囲第1項記載の接合体。
- (4) 該金属体の端部周囲の空隙構造が炭素である特許請求の範囲第1項記載の接合体。
- (5) 該セラミックスがアルミナ(Al₂O₃)である特許請求の範囲第1項記載の接合体。
- (6) 該セラミックスが強化アルミナ(AlN)である特許請求の範囲第1項記載の接合体。
- (7) 該セラミックスが炭化珪素(SiC)である

特許請求の範囲第1項記載の接合体。

(8) 該金属体が銅及び銅合金である特許請求の範囲第1項記載の接合体。

(9) 該金属体がニッケル及びニッケル合金である特許請求の範囲第1項記載の接合体。

(10) セラミックスと金属体とを接合する方法において、金属体の端部周囲の空隙巾が0.005mm～2mmである空隙構造を有することを特徴とするセラミックスと金属体との接合方法。

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、セラミックスと金属体との接合体において、金属体の端部周囲の空隙巾が0.005mm～2mmである空隙構造を有することを特徴とするセラミックスと金属体との接合体に関する。

〈従来の技術〉

一般にセラミックスは、耐熱性、耐摩耗性、高電気抵抗、高硬度という特徴を有している。該特徴を有したセラミックスと金属体とを接合した接合体は電子部品、機械部品等に多く使用

されている。しかるにセラミックスと金属体とは異った原子結合をしている。このようなセラミックスと金属体とを接合する場合、反応性の化学的性質、熱膨張率等の物理的性が大きく異なる。このように性質が異ったセラミックスと金属体とを高温で加熱し冷却して接合させると熱膨張係数の差から熱応力が発生する。これが残留応力となる。この残留応力が接合強度を低下させる。この残留応力を小さくし、接合強度の低下を防止するため種々の接合方法が提案されてきた。即ち、セラミックスと金属体とを塩素ガスの如き不活性ガス雰囲気か真空雰囲気中で加熱し、金属体の表面の酸化層と溶剤の相互拡散で結合を形成される方法（直接々々方法）。又 Ti, Zr のような活性金属と低融点合金を作る Ag, Cu, Ni, Sn 等の金属を混合又は合金としたろう材をセラミックスと金属体の間に介在させて不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気下で加熱圧着する方法（活性金属方法）、更にセラミックスにメタライズ層をもうけ、このメタ

イズ層を有するセラミックスと金属体とを金属溶剤で接合させる方法（メタライズ方法）等多くの提案がなされているが、接合体を加熱し次いで冷却することを繰返して行うことにより接合強度が低下したり、または接合体にクラックが入る欠点が未だに解決されていない。

〈発明が解決しようとする問題点〉

本発明の目的は、セラミックスと金属体とを接合した時接合体に発生する残留応力を減少させ接合体の接合強度を向上させること及び接合体のクラックの発生を未然に防止するにある。特に熱的衝撃強度即ち繰返し加熱に対する耐久性を向上させることにある。

〈問題点を解決するための手段〉

本発明者らは前述した欠点を改良する方法を種々検討した結果、セラミックスと金属体において金属体端部周囲の空隙巾が $0.005 \text{ mm} \sim 2 \text{ mm}$ である空隙構造を有することを特徴とするセラミックスと金属体との接合体を見出した。

以下、さらに詳しく本発明について説明する。

- 3 -

- 4 -

本発明でいう「セラミックス」とは、特に制限はないが酸化物系セラミックス及び非酸化物系セラミックスである。酸化物系セラミックスは、例えばアルミナ (Al_2O_3)、マグネシア (MgO) 及びジルコニヤ (ZrO_2) 等が挙げられるが、中でもアルミナが好ましい。非酸化物系セラミックスは、例えば窒化アルミ (AlN)、炭化珪素 (SiC) 及び窒化珪素 (Si_3N_4) 等が挙げられるが、中でも窒化アルミ、炭化珪素が好ましい。

本発明でいう「金属体」とは、特に制限はないが、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、クローム (Cr)、コバルト、アルミニウム (Al) 及びこれらの合金等が挙げられるが、銅 (Cu)、ニッケル (Ni) 及びこれら金属を主体とした合金が好ましい。

本発明でいう「~~セラミックスと接合していない~~金属体端部周囲の空隙構造」とは、セラミックスと金属体端部周囲とが実質的に接合していない空隙構造であれば、いづれの空隙構造を有していても良い。空隙構造としては、例えば金属体端部周囲を切削して条溝状構造としたもの、

また、塩化第2鉄水溶液及び過硫酸アンモン等の金属を腐蝕させる作用を有する薬品で、金属体端部を腐蝕させることによって得られる空隙構造としたもの、さらに、金属体端部周囲に活性金属ろう材等接合材を塗布もしくは載置しないことによって得られる空隙構造等があるが、中でも、薬品で腐蝕させることによって得られる空隙構造が好適である。

また本発明でいう「空隙巾」とは、接合体を平面的に見た場合、セラミックスと金属体とが接合していない金属体の周囲巾の長さであり、さらに具体的には、図-2、(1)~(3)の3の部分であり、この空隙巾が 0.005 mm 以下及び 2 mm 以上では熱的衝撃強度の向上は殆んど見られない。よって空隙巾は $0.005 \text{ mm} \sim 2 \text{ mm}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.01 \text{ mm} \sim 1 \text{ mm}$ 、特に好ましくは $0.02 \text{ mm} \sim 0.5 \text{ mm}$ である。

さらに本発明でいう「空隙深さ」とは、接合体を断面的に見た場合、セラミックスと金属体とにある空隙部の間隙長であって、さらに詳し

- 5 -

-542-

- 6 -

くは、図-1、(1)~(3)の3である。この空隙深さは特に制限するものではないが、 $0.5\mu\sim 20\mu$ が好ましく、さらに好ましくは $1\mu\sim 10\mu$ である。

本発明に用いる接合方法は特に制限はないが、例えばセラミックスと金属体とを窒素ガスの如き不活性ガス雰囲気か真空雰囲気中で加熱し、金属体の表面の酸化層と溶剤の相互拡散で結合を形成される方法(直接々合方法)。又Ti, Zrのような活性金属と低融点合金を作るAg, Cu, Ni, Sn等の金属を混合又は合金としたろう材をセラミックスと金属体の間に介在させて不活性ガス雰囲気又は真空雰囲気中で加熱圧着する方法(活性金属方法)、更にセラミックスにメタライズ層をもうけ、このメタライズ層を有するセラミックスと金属体とを金属溶剤で接合させる方法(メタライズ方法)等があり、中でも直接々合方法及び活性金属方法が好ましい。

本発明に用いる直接々合方法とは、具体的には、セラミックスに金属体を載置し、これを加

熱炉に入れ、金属体の過度の酸化を防止するため、酸素濃度を20ppm以下に調整した不活性雰囲気又は真空雰囲気中で最高加熱温度 $1060^{\circ}\text{C}\sim 1083^{\circ}\text{C}$ 以内の温度で5秒~15分間加熱した後、冷却して接合体を得る方法である。また活性金属方法とは、セラミックスと金属体との接合面に活性金ろう材を箔状、粉末状、又粉末をバインダーと均一に混練しペーストとし、これをスクリーン印刷した後、この集合体を加熱炉に入れ、不活性雰囲気又は真空度 10^{-2}Torr 以下の雰囲気中で最高加熱温度 $700^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ 以内の温度で加熱時間3分~60分間加熱した後、冷却して接合体を得る方法である。

活性金属ろう材としては特に制限はないが、比較的低温加熱で接合させることができる。銀(Ag)、銅(Cu)、チタン(Ti)又は水素化チタン(TiH)の混合物系、銀(Ag)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)又は水素化チタン(TiH)の混合物系、銀(Ag)、銅(Cu)、錫(Sn)、チタン又は水素化チタン(TiH)の混合物系、銀(Ag)、

- 7 -

- 8 -

ニッケル(Ni)、チタン又は水素化チタンの混合物系及び銀(Ag)、銅(Cu)、ジルコニヤ(Zr)又は水素化ジルコニヤの混合物系が挙げられるが、中でも銀、銅、チタン又は水素化チタン系、銀、銅、ニッケル、チタン又は水素化チタンの混合物系が好ましい。

以下、実施例をあげて、さらに具体的に説明する。

実施例A(接合体の調製)

実施例1、比較例-1

58mm角、厚さ0.3mmのリン脱酸銅基板の端部周囲を塩化第2鉄水溶液で腐蝕することにより図-3に示すような空隙巾1mm、空隙深さ2mmの条溝を形成した。次に該銅基板と64mm角、厚さ0.635mmのアルミナ基板(純度96%)とをアセトンで洗浄して脱脂処理後、アルミナ基板の両面に銅基板を載置し、トンネル式加熱焼成炉に入れ、次に焼成炉へ窒素ガスを流量調節しながら導入し、炉内の酸素濃度が1ppmになるように窒素ガスを供給した。この窒素雰

気中で加熱スピードを $300^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とし、最高加熱温度($1063\pm 0.5^{\circ}\text{C}$)で10分間加熱し、その後冷却して接合体を得た(以後この接合体を接合体A1と称し、実施例として使用する)。

接合体A1において使用した端部周囲に条溝を形成しない銅基板をアルミナ基板上に載置し、接合体A1と同様の条件で接合を行い接合体を得た(以後この接合体を接合体A2と称し、比較例として使用する)。

実施例-2

接合体A2の端部周囲を過硫酸アンモンに浸腐し、空隙巾約 $10\sim 20\mu$ 、空隙深さ約 1μ の空隙部を有する接合体を得た(以後これを接合体A3と称し、実施例として使用する)。

実施例3、比較例-2

58mm角、厚さ $200\mu\text{m}$ のタフピッチ電解銅基板の端部周囲を空隙巾1.5mm、空隙深さ3mmとなるように切削した。

次に該銅板と64mm角、厚さ0.635mmのアルミナ基板(純度96%)とをアセトンで洗浄

- 9 -

-543-

- 10 -

して脱脂処理後アルミ基板の上に銅基板を載置し、トンネル式加熱焼成炉に入れ、焼成炉中窒素ガスを導入し、炉内の酸素濃度が0.2 ppmになるように窒素ガスを供給した。この窒素雰囲気中で加熱スピードを300℃/分とし、最高加熱温度1072℃で5分間加熱し、その後冷却して接合体を得た（この接合体を以後接合体6と称し、実施例として使用する）。

また、接合体6において、タフピッチ電解銅基板の端部周囲に空隙を形成することなく得た接合体を6と称し、比較例として使用する。

実施例-4

接合体6の端部周囲を過硫酸アンモンに浸腐させ、周囲空隙巾約15～30μm、空隙深さ3μmであるアルミ基板との接合体を得た（以後この接合体を接合体7と称し、実施例として使用する）。

実施例-5～6、比較例-3

326メッシュ以下の粉末である銀粉末68.8g、銅粉末26.7g、チタン粉末4.5gを秤量

し、これにメタアクリル酸イソブチル3g、テルピネオール30g添加し、ボールミルで混合粉砕しペーストを調製した。次に25度角、厚さ0.635mmの窒化アルミ基板と20度角、厚さ300μmの無酸素銅基板とをトリクレン及びアセトンで洗浄して脱脂処理した後、前記のペーストをスクリーン印刷により窒化アルミ基板上に空隙巾が0.75mmとなる様に18.5度角で、厚さ40μmの寸法に印刷し、120℃×10分間熱風乾燥器で乾燥した。この窒化アルミ基板のペーストを塗布した側に銅基板を図-4に示すように載置し、これを真空加熱焼成炉に入れ、 5×10^{-6} Torrの真空下で850℃×10分間加熱後、冷却して接合体を得た（以後この接合体を接合体7と称し、実施例として使用する）。

また、接合体7において使用したペーストを窒化アルミ基板上に20度角、厚さ40μmの寸法に印刷した。該基板上に銅基板を接合体7と同様に載置し、接合体7と同条件で加熱して銅基板と窒化アルミとに空隙形成を有し

- 11 -

- 12 -

ない接合体を得た（以後この接合体を接合体8と称し、比較例として使用する）。

さらに接合体8の銅基板端部を過硫酸アンモンに浸腐させ、空隙巾約5～15μm、空隙深さ約5μmの空隙を有する接合体を得た（以後この接合体を接合体9と称し、実施例として使用する）。

実施例B（接合体の評価）

実施例Aで得られた接合体6～9の各々10枚を-50℃×30分冷却した後、150℃×30分間加熱処理した。この繰返しを1サイクルとして100サイクル試験を行つた。その後クラックが生じた接合体の枚数を調べ、その結果を表-1に示した。

表 - 1

	接 合 体 6	クラックの入った 接合体枚数(枚/10枚)
実施例-1	1	0
- 2	3	0
- 3	4	0
- 4	6	0
- 5	7	0
- 6	9	0
比較例-1	2	3
- 2	5	4
- 3	8	4

表-1に示すとおり、本発明による接合体熱的衝撃に極めて強力で、クラックも入らず、また、接合強度も強大であった。

- 13 -

- 544 -

- 14 -

4. 図面の簡単な説明

図-1及び3は本発明の接合体及び金属体の断面図であり、図-2はその平面図である。図-4は実施例5で得られた接合体6の断面図である。

図-1～4において、1は金属体、2はセラミックス、3は空隙構造、4は金属体とセラミックスとの接合面を示している。また図-4における5はペーストを示している。

特許出願人

日本カーバイド工業株式会社



- 15 -



